

<研究>浮選法に関する研究(第5報) : 硝子-水-空気 界面浸潤張力の時間的変化

著者	和田 正美
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻 号	6 2
ページ	187-192
発行年	1951-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32044

浮選法に關する研究 (第5報)

硝子—水—空氣界面浸潤張力の時間的變化

和田 正 美*

Principles of Flotation. (V) Time Variation of Wetting Tension of Glass at Water-Air Interface. By Masayoshi WADA.

To contribute to the development of the theory of collecting action, the time variation of the wetting tension of a clean crystal glass plate was measured precisely by the suspended-plate method. Previous investigations of the adsorption on glass plates were examined and it was assumed that the change of the wettability of clean glass surfaces on standing was due to the adsorption of air or vapour from the atmosphere. From the theoretical consideration of simple adsorption of gas on the surface of solids, the wetting tension-time equation was derived and simplified to the empirical form as

$$B = K_1 e^{-nt} + K_2,$$

and hence the equation of wetting velocity as

$$dB/dt = -nK_1 e^{-nt},$$

where t is the time in sec and K_1 , K_2 and n are constants. The time variation of the crystal glass tested was expressed fairly accurately by the above equation and the average residual of B was but 0.09 dyne/cm. The wetting tension of the glass plate at the zero time at 25°C was 71.95 dynes/cm; the wetting velocity at the same condition was 0.00216 dyne/cm sec; the wetting tension at infinite time was 68.26 dynes/cm; the time required for the wetting tension to go half way its final value was 1,180 sec or 19.7 min. These characteristic values may be utilized for the investigation of wetting characteristics of solids.

(Received Nov. 22, 1950)

1. 緒 言

第4報¹⁾に於て著者は純粋な鑛物表面の性質を研究する一助として、純水に對する硝子の浸潤度を測定し、清浄な硝子面は濕潤狀態に於て零度の接觸角を示す事を確認したが、斯る表面は放置する事に依り比較的速に浸潤度を變化する。之に就ては既に Quincke,²⁾ Volkmann,³⁾ Sentis,⁴⁾ Pockels,⁵⁾ Langmuir,⁶⁾ 後藤,⁷⁾ Bartell, Culbertson 及び Miller,⁸⁾ Adam,⁹⁾ 土橋¹⁰⁾等の報告があるが、單に時間の経過に依る浸潤度の減少を指摘せるに止り、其の詳細な研究は見當らない。

同様の事例は鑛物表面の研究に於ても認められ、^{11~14)} 捕集劑の吸着に依る鑛物表面の浸潤度變

選鑛製鍊研究所報告 第26號

* 東北大學教授 選鑛製鍊研究所勤務 工學博士

1) 和田正美：日鑛，63 (1947)，71—3；選研彙，6 (1950)，1—11.

2) Quincke, G. von: Wied. Ann. 2 (1877), 145—94; 52 (1894), 1—22; 61 (1897), 267—80.

3) Volkmann, P.: Wied. Ann. 17 (1882), 353—90.

4) Sentis, M. H.: J. de phys. (3), 6 (1897), 183—7.

5) Pockels, Agnes: Physik. Z. 15 (1914), 39—46; Kolloid-Z. 62 (1933), 1—2.

6) Langmuir, Irving: Trans. Faraday Soc. 15 (1920), Pt. 3, 62—74.

7) 後藤廉平：物理化學，7 (1934)，138—52；化研講 6 (1936)，1—8.

8) Bartell, F. E., J. L. Culbertson & M. A. Miller: J. Phys. Chem. 40 (1936), 881—8.

9) Adam, N. K.: The physics and chemistry of surfaces. 2nd ed. (1938).

10) 土橋正二：窯協，50 (1942)，448—50.

11) Wark, I. W.: Principles of flotation. (1938), 123—5.

12) Wark, I. W. & A. B. Cox: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 112 (1935), 227.

13) Dean, R. S. & R. A. White: Mining Sci. Press, 124 (1922), 410; C. A. 16 (1922), 1555

14) Taggart, A. F.: Handbook of ore dressing. (1927), 780.

化と密接な関係を有するものと想像せられるが、今後の研究に俟つ可き點が少なく、捕集性理論のみならず、浮選技術の見地からも重要な問題である。

仍つて本報に於ては純水及び空氣の界面に於ける清浄な硝子表面の浸潤度の時間的變化を可成詳細に測定し、其の結果を理論的に誘導した浸潤速度式に依り考察し、捕集性理論の發展に資せんとした。

2. 實驗法及び結果

第4報に記載した懸垂硝子板による浸潤度測定装置を用ひ、同様の條件の下に空氣中に於て純水に對するクリスタル硝子板の浸潤度の時間的變化を測定し、Table 1 に示す結果を得た。

Table 1 Time Variation of Wetting Tension of Crystal Glass against Pure Water and Air.*

Time <i>t</i> (sec)	Weight <i>W'</i> (g)	Wetting Tension (dyne/cm)		
		Measured <i>B</i>	Calculated <i>B_c</i>	Residual <i>Δ</i>
30	0.4608	72.00	71.88	0.12
252	0.4578	71.39	71.44	-0.05
600	0.4568	71.19	70.85	0.34
900	0.4513	70.07	70.43	-0.36
1,560	0.4501	69.82	69.74	0.08
2,292	0.4471	69.21	69.22	-0.01
2,658	0.4461	69.01	69.03	-0.02
3,090	0.4453	68.85	68.86	-0.01
3,540	0.4446	68.70	68.72	-0.02
4,068	0.4441	68.60	68.60	0.00
4,758	0.4437	68.52	68.49	0.03
5,262	0.4432	68.42	68.43	-0.01
Average :				0.09

* Room temperature : 12.5–13.0°C, Temperature of water : 25.0°C, Flow of water : 3.23 cc/sec.
 $B = g(W' - M')/2(l + d)$, $M' = 0.1070$ g, $g = 980.1$ cm/sec², $l = 2.3945$ cm, $d = 0.0135$ cm.
 $B = K_1 e^{-nt} + K_2$, $n = 0.0005871/\text{sec}$, $K_1 = 3.687$ dynes/cm, $K_2 = 68.26$ dynes/cm.

即ち時間の経過に伴ふ浸潤張力測定値の減少は最初は比較的急速であるが、徐々に緩かとなり一定の値に近付き、相當滑かな曲線に依り表はされる。

3. 硝子表面の吸着に関する考察

清浄な硝子面を放置すれば、浸潤度を減ずる原因としては既述の如く、¹⁾ 乾燥、吸着或は内部よりの滲出に依る表面の變化又は汚染等が考へられるが、硝子表面の吸着に對する從來の研究を見ると Sissingh¹⁵⁾ は古い硝子プリズムが可成の楕圓偏光を示す光を反射する事から表面層の厚さを計算し 3.0×10^{-5} mm の數値を得たが、表面を研磨すれば 1.0×10^{-6} mm の厚さに減少することを明かにした。而して恐らく前者は水の層、後者は空氣の層から成るものと考えた。

McHaffie 及び Lenher¹⁶⁾ は溫度 20–55° に於て、氣相よりする水の板硝子に依る吸着を測定し、溫度—壓力關係から、表面の 1 cm² に吸着された水分子の數 0–2,183, 對應する膜の厚さ $0.0 \sim 5.3 \times 10^{-6}$ cm を算出した。又室溫に於て硝子面に吸着した水の平衡壓を測定し、吸着量と吸着に依る自由エネルギーの變化との關係を示す實驗式を提出した。¹⁷⁾

J. C. W. Frazer 及び Smith¹⁸⁾ は酸及び水に依り洗滌され、或は水蒸氣の作用を受けた硝子の表面は平面ではなく、斯る面に對し吸着層の厚さを計算する事は無意味であると稱してゐる。

J. H. Frazer¹⁹⁾ は光學的方法に依り水の呈する分壓と硝子に對する吸着層の厚さとの關係を測

15) Sissingh, R. : Physica, 5 (1925), 77–83; C. A. 19 (1925), 2290.

16) McHaffie, I. R. & Sam Lenher : J. Chem. Soc. 127 (1925), 1559–72.

17) Lenher, Sam & I. R. McHaffie : J. Phys. Chem. 31 (1927), 719–22.

18) Frazer, J. C. W., W. A. Patrick & H. E. Smith : J. Phys. Chem. 31 (1927), 897–905.

19) Frazer, J. H. : Phys. Rev. 33 (1929), 97–104.

定し、壓力 5~6 mm 迄は恐らく存在するものと考へられる第一の單分子層以外の吸着は検出できないが、分壓が高くなると徐々に吸着が進み、12.5 mm に於て第二の單分子層が形成せられ、13 mm 以上では濃厚な凝縮の起る事を認めた。

Adams²⁰⁾ は J. H. Frazer の方法に依り、硝子面に於ける空氣の吸着に及ぼす溫度の影響を測定し、溫度が上昇すれば吸着層の厚さは減少する事を認め、又硝子に對する空氣の吸着の時効現象を見出した。

Curry²¹⁾ は空氣、炭酸ガス等の硝子表面よりする脱着を表面積對容積比の大きい容器中で測定し、吸着ガスは表面を部分的に被覆するのみであり、溫度 220° 以下に於て完全に脱着する事を確かめた。

Grebenshchikov²²⁾ は硝子表面には膠質狀珪酸の薄層が存在する證據を挙げ、之に依つて吸着現象、光反射等の説明を試みた。

Bent 及び Lesnick²³⁾ は Na triphenylmethyl がエチルエーテル中に極めて小さい濃度で存在すれば強い赤色を呈するが、之は水と速に反應して triphenylmethane と苛性ソーダに分解し無色となる性質を利用し、最初溫クロム硫酸にて處理し、蒸溜水にて濯ぎ、室溫或は 304°C にて真空乾燥した硝子面に吸着殘留する水分を測定し、夫々 5 分子或は 2 分子の厚さを有する事を指摘した。

Rayleigh²⁴⁾ は板硝子の試片及び古い光學的に研磨された鉛硝子(望遠鏡レンズ)の表面は内部の夫と等しい屈折率を有する液中に於て相當の光反射力を有するが、稀薄な弗酸に浸漬するか、或は苛性カリの濃厚溶液中に數日放置すれば反射力を失ふことを認めた。

Kanamaru, Takada 及び Maeda 諸氏²⁵⁾ に依れば水—硝子系に於ける界面動電壓は硝子表面の乾燥程度に依り影響を受け、可及的完全に溶媒和液を除去した試料は液中に浸漬直後非常に高い電壓を示すが、時間の経過と共に稍著しく低下し、試料に依り差はあるが、20~30 hr にて定常値に達する。

Vašiček²⁶⁾ は偏光分光計に依る測定の結果、苛性ソーダ溶液にて處理した硝子面には被膜の存在を認め難いが、硫酸溶液にて處理した場合には厚さ約 2×10^{-4} mm の被膜が形成される事を明かにした。

斯の様に硝子表面に於ては空氣其他の氣體或は水が吸着せられ、又は或種の被膜が形成せられるものであるから、之が硝子表面の浸潤度に影響を及ぼす事は想像に難くない處である。

4. 浸潤速度式の誘導

前節に於て硝子表面の浸潤度に影響を及ぼす種々の條件に就き検討したが、以下の考察を簡單にするため Bartell, Culbertson 及び Miller⁸⁾ の想像した様に、空氣中よりする氣體或は蒸氣の收着に依り浸潤度が變化するものと假定する。²⁷⁾

20) Adams, A. S.: Phys. Rev. 34 (1929), 1438—9.

21) Curry, James R.: J. Phys. Chem. 35 (1931), 859—73.

22) Grebenshchikov, I. V.: Keram. i Steklo, 7 (1931), No. 11—2, 36—41; C. A. 26 (1932), 2291.

23) Bent, H. E. & G. J. Lesnick: J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1246—50.

24) Rayleigh, Lord: Proc. Roy. Soc. (London), A, 160 (1937), 507—26.

25) Kanamaru, K., T. Takada & K. Maeda: Z. phys. Chem. A, 182 (1938), 278—84.

26) Vašiček, Antonin: Kolloid-Z. 86 (1939), 288—95.

27) 礦物の浸潤度に對する氣體の影響に就ては種々研究論議せられて居るが、問題は必ずしも簡單ではない。(28~34)

28) Petersen, W.: Schwimmaufbereitung. (1936), 132—3.

29) Wark, I. W.: Principles of flotation. (1938), 126—37.

30) Adam, H. R.: Concentration by flotation. Compiled and edited by T. A. Rickard. (1921), 670—84.

31) Edser, Edwin: Brit. Assoc. Advancement Sci., 4th Rept. on Colloid Chem. and Its General and Ind. Applications. (1922), 263—326.

32) 岡田丈五郎: 水曜, 5 (1926), 29—42; 10 (1939), 31—3; 日礦 42 (1926), 601—15.

33) Ravitz, S. F.: Am. Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub. No. 1147 (1940), 1—7.

34) Ravitz, S. F. & R. R. Porter: Am. Inst. Mining Met. Engrs., Tech. Pub. No. 513 (1933), 1—17.

Langmuir³⁵⁾ に従ひ硝子表面に於ける單純な吸着を考へ、平面上には一種類の空間要素のみが存在し、各空間要素は氣體分子唯一個を吸着し得るものとする。吸着分子は表面に單分子層を形成するが、或時間を経過すれば蒸發して行く。

此の第一の單分子層の上に更に凝縮する氣體分子があるが、之等分子の間に作用する力は第一層と固體面との間に作用する力に比し非常に小であるから、第二層の吸着分子の数は省略し得る程度であると考へられる。

氣體分子を吸着しない表面の浸潤度を B_0 、氣體分子を吸着した表面の夫を B_1 、表面の單位面積 1 cm^2 中氣體分子を吸着した面積の割合 θ の任意の値に對應する浸潤度を B とし、之を

$$B = B_0(1 - \theta) + B_1\theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

と置けば B は θ の函數であり、時間を $t \text{ sec}$ とすれば、浸潤速度は

$$\frac{dB}{dt} = -B_0 \frac{d\theta}{dt} + B_1 \frac{d\theta}{dt} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となり、 $d\theta/dt$ が與へられれば簡單に求める事が出来る。

Langmuir は吸着平衡に達する速度 $d\theta/dt$ は氣體分子を吸着して居ない表面積の割合 $1 - \theta$ 、單位時間 1 sec に表面の單位面積 1 cm^2 に衝突する氣體のグラム分子數 μ ³⁶⁾ 表面に衝突した分子中凝縮吸着せられる分子の割合 α に比例して大となり、一方吸着面積の割合 θ 、完全に吸着された表面から氣體分子が蒸發する速度 ν_1 に比例して小となるものと考へ、 N を Avogadro 數 $6.06 \times 10^{23}/\text{g mol}$ 、 N_0 を表面の單位面積 1 cm^2 に存在する空間要素の數とし

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{N}{N_0} [\alpha\mu(1 - \theta) - \nu_1\theta] \quad \dots\dots\dots (3)$$

と置き、之を積分して

$$t = \frac{N_0}{N\nu_1(1 + \sigma_1\mu)} \ln \frac{\theta_1}{\theta_1 - \theta} \quad \dots\dots\dots (4)$$

なる關係を得た。但し

$$\frac{\alpha}{\nu_1} = \sigma_1 \quad \dots\dots\dots (5)$$

又 θ_1 は吸着平衡に於て氣體分子を吸着する面積の割合であり、

$$\theta_1 = \frac{\alpha\mu}{\nu_1 + \alpha\mu} \quad \dots\dots\dots (6)$$

なる關係がある。

(4) 式は又

$$\theta = \theta_1 \left(1 - e^{-\frac{N\nu_1(1 + \sigma_1\mu)}{N_0} t} \right) \quad \dots\dots\dots (4')$$

と書けるから之を (1) 式に代入すれば

$$\frac{B - B_0}{B_1 - B_0} = \theta_1 \left(1 - e^{-\frac{N\nu_1(1 + \sigma_1\mu)}{N_0} t} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

なる浸潤度—時間關係式を得、浸潤速度は

$$\frac{dB}{dt} = \frac{N\theta_1\nu_1(B_1 - B_0)(1 + \sigma_1\mu)}{N_0} e^{-\frac{N\nu_1(1 + \sigma_1\mu)}{N_0} t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

なる式にて表はされる。

35) Langmuir, I.: J. Am. Chem. Soc. 33 (1916), 2267; 40 (1918), 1361; Phys. Rev. 8 (1916), 1-9.

36) $\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} = 43.75 \times 10^{-6} \frac{p}{\sqrt{MT}}$ 、但し M は氣體の分子量、 T は絶對溫度、 p は壓力 bar、 R は氣體恒數 $83.2 \times 10^6 \text{ ergs/degree}$ である。

37) 原報に於ては $t = \frac{N_0}{N\nu_1(1 + \sigma_1\mu)} \ln \frac{\theta'}{\theta_1 - \theta'}$ となつて居るが、 $\ln \frac{\theta'}{\theta_1 - \theta'}$ は $\ln \frac{\theta_1}{\theta_1 - \theta'}$ の誤植と思はれる。

(7) 及び (8) 式に於て簡單の爲に

$$\theta_1 = a, \quad \frac{N\nu_1(1+\sigma_1\mu)}{N_0} = n$$

と置けば、夫々

$$\frac{B-B_0}{B_1-B_0} = a(1-e^{-nt}) \quad \dots\dots\dots (7')$$

$$\frac{dB}{dt} = an(B_1-B_0)e^{-nt} \quad \dots\dots\dots (8')$$

或は

$$B = K_1 e^{-nt} + K_2 \quad \dots\dots\dots (7'')$$

$$\frac{dB}{dt} = -nK_1 e^{-nt} \quad \dots\dots\dots (8'')$$

となる。但し

$$K_1 = a(B_0 - B_1), \quad K_2 = B_0 + a(B_1 - B_0)$$

である。

Table 1 に記載した浸潤張力 B_0 の値は (7'') 式を用ひて算出したもので、測定値と計算値の残差 Δ は概して僅少であり、平均残差は 0.09 である。

上記理論式が浸潤度測定値を満足に表はすものであり、且理論式の誘導に當つて用ひた種々の假定が果して真であるか否かを確定するには、實驗値が上記理論式と同一の型を有する實驗式 (7'') に依り満足に表はされる事實のみを以てしては不充分であり、理論式中の各恒數に就て更に詳細な實驗検討を要する事は勿論である。然し本報に於ては理論的考察の結果誘導した實驗式が可成の精度を以て測定値の計算に適用し得る事を報告するに止める。

供試クリスタル硝子に對し (7'') 式を用ひ、時間 $t=0$ の場合の浸潤張力 B_0 を算出すれば

$$B_0 = K_1 + K_2 = 3.69 + 68.26 = 71.95 \text{ dynes/cm}$$

であり、測定溫度 25°C に於ける純水の表面張力 γ は Internat. Critical Tables³⁸⁾ に依れば 71.97 ± 0.05 dynes/cm であるから、其の差は 0.02 dyne/cm で、實驗誤差の範囲内にあり、既に第4報に報告した如く、時間 $t=0$ の場合の純水に對する硝子の接觸角 $\theta=0$ である事を再確認し得た。

測定値から明かであるように、純水に對する硝子の浸潤張力は時間と共に可成急速に減少するものであるから、本裝置又は類似の測定裝置即ち硝子の接觸角が關與する方法に依り表面張力を測定する場合には硝子を清淨直後測定を行ふか、或は本裝置の如く可成詳細に時間の経過に依る浸潤張力の變化を測定する必要がある。

時間 $t=0$ の場合の浸潤張力—時間曲線の勾配は

$$-\left(\frac{dB}{dt}\right)_0 = nK_1 = 0.0005871 \times 3.687 = 0.00216 \text{ dyne/cm sec.}$$

$t \rightarrow \infty$ の場合の浸潤張力は

$$B_\infty = K_2 = 68.26 \text{ dynes/cm.}$$

浸潤張力が最大減量の 1/2, 即ち $B = B_0 - \frac{1}{2}(B_0 - B_\infty)$ に達するに要する時間は

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\log 2}{n \log e} = \frac{0.3010}{0.0002550} = 1,180 \text{ sec.}$$

即ち 19.7 min である。

茲に得た種々の特數に依り、時間の経過に伴ふ固體の浸潤度の變化を比較判定する事が出来る。

38) National Research Council of the U. S. A.: Intern. critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. 3 (1928), 233.

5. 總 括

捕集性理論の發展に資する爲空氣中に於て清淨なクリスタル硝子板の浸潤度が時間的に變化する有様を可成詳細に追求し、測定結果を理論的に考察した。

(1) 測定には前報に於て考案した懸垂硝子板に依る浸潤度測定装置を利用した。

(2) 硝子表面に於ける吸着に關する從來の研究を検討し、清淨な硝子面を放置すれば、浸潤度を減少する原因を理論的考察の便宜上空氣中よりする氣體或は蒸氣の吸着にあるものと假定した。

(3) 硝子表面に於ける最も單純な氣體吸着の考に基き、理論的に浸潤度一時間式

$$B = K_1 e^{-nt} + K_2$$

及び浸潤速度式

$$\frac{dB}{dt} = -nK_1 e^{-nt}$$

を誘導した。但し B は純水に對する硝子表面の浸潤張力、 t は時間、 K_1 、 K_2 及び n は實驗値に適合する恒數である。

(4) 供試硝子の浸潤度變化は上式に依り可成精確に表はされ、溫度 25.0°C に於ける $t=0$ の場合の純水に對する浸潤張力は

$$B_0 = 71.95 \text{ dynes/cm,}$$

浸潤速度は

$$-\left(\frac{dB}{dt}\right)_0 = 0.00216 \text{ dynes/cm sec,}$$

$t \rightarrow \infty$ の場合の浸潤張力は

$$B_\infty = 68.26 \text{ dynes/cm,}$$

浸潤張力が最大減量の $1/2$ の減量に達するに要する時間は

$$t_{\frac{1}{2}} = 1,180 \text{ sec (19.7 min)}$$

である。

(5) 上記種々の特數は時間の経過に伴ふ固體の浸潤度の變化を比較判定するのに利用する事が出来る。

本研究は主として昭和19年及び20年度文部省科學研究費に依り遂行したもので、逕鑛製鍊研究所前所長濱住松二郎博士は絶えざる指導と激勵を賜り、化學工學科教室西澤恭助教授は多大の御援助を賜つた。齋藤恒三教授は實驗装置を貸與せられ、鈴木恵子嬢は熱心に實驗に助力せられた。又化學工學科教室並に理學部化學教室に於ては文献調査上多大の便宜を賜つた。茲に謹んで深謝の意を表する。